

# 急冷Nd-Fe-B磁石の塑性加工による高性能化に関する研究

著者	谷川 茂穂
号	2101
発行年	2003
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/10908">http://hdl.handle.net/10097/10908</a>

	たにがわ しげほ
氏 名	谷 川 茂 穂
授 与 学 位	博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成16年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最 終 学 歴	昭和51年3月
	京都大学大学院工学研究科金属加工学専攻修士課程修了
学 位 論 文 題 目	急冷Nd-Fe-B磁石の塑性加工による高性能化に関する研究
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 岡田益男 東北大学教授 猪俣浩一郎 東北大学教授 池田圭介

## 論 文 内 容 要 旨

### 第1章 緒 論

Nd-Fe-B 系永久磁石は1983年に発明された。この磁石の磁気特性は  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物の優れた物性値より導き出される。この化合物の飽和磁化は1.6 Tで、異方性定数も5.8 MA/mと高く永久磁石材料として理想的な材料である。この材料の工業化は、粉末冶金法と非晶質合金の製造方法と同様の単ロール法による急冷法により検討された。単ロール法による急冷 Nd-Fe-B 磁石は、粉末冶金法による焼結磁石と比較し結晶粒径が微細であるため原理的にはより高い保磁力が得られる可能性がある。また急冷磁石の製造工程には微粉碎工程がないため、希土類焼結磁石において不可避不純物である酸素量を低減でき、磁石中の磁性相の体積比率を上げられるという長所もある。すなわち急冷 Nd-Fe-B 磁石では焼結磁石に比較して、より高いエネルギー積を持つ高性能な永久磁石材料が得られる可能性がある。急冷法による異方性 Nd-Fe-B 磁石の製造方法として、熱間での据込加工や後方押し出し加工が提案された。しかし希土類コバルト磁石等で確立された技術の延長線上にある焼結磁石と比較して、その工業的製造技術において改良すべき技術課題が多い。

本論文は、エネルギー変換材料として広く産業分野に応用されている Nd-Fe-B 磁石の欠点である低い磁気変態温度に起因する熱的不安定性の改善を、急冷法による微細結晶構造を活用した塑性加工法により達成した経緯を纏めたものであり、全編は8章よりなる。

第1章は緒論として、永久磁石材料の発展と  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物の結晶学的および物理的性質につき概観した。また焼結 Nd-Fe-B 系磁石の耐熱減磁特性、および急冷 Nd-Fe-B 磁石の従来の研究を概観し、

本研究の目的につき述べている。

第2章では、Nd-Fe-B 3元組成について、薄帯製造条件とマイクロ組織、磁気特性の関係につき検討し、微細結晶を均一に析出させることで高い磁気特性が得られることを明らかにした。

第3章では Nd-Fe-B 3元組成で据込加工条件と磁気特性の関係、加工性の組成依存性等につき検討し、Nd<sub>14</sub>Fe<sub>80</sub>B<sub>6</sub>近傍組成で最も良好な被加工性と磁気特性を示すことを明らかにした。

第4章では、熱安定性が Ga, Co の添加により改善されることを明らかにし、Nd-Fe-Co-Ga-B 系で Sm-Co 系磁石に匹敵する熱安定性を実現した。また Ga の添加効果につき検証した結果につき述べた。

第5章では、Nd-Fe-Co-Ga-B 系合金の据込加工性を実験的に検討し、併せて FEM 解析から得られた加工時の応力分布に基づき、据込限界に及ぼす摩擦係数、歪速度の影響を明らかにした。

第6章では、据込磁石を工業的に効率良く製造する検討を行ない、2段据込加工法と素材形状の最適化、材料強度の改善により加工率70%まで強加工が可能であることを明らかにした。

第7章では、本磁石合金の塑性変形と結晶配向の機構につき変形応力の歪速度依存性、マイクロ組織観察等の検証実験より考察し、想定される変形機構と配向機構を提案した。

第8章は、本研究全体の総括である。

## 第2章 3元系 Nd-Fe-B 急冷薄帯の磁気特性とマイクロ組織

急冷 Nd-Fe-B 薄帯磁石の製造条件と磁気特性ならびにマイクロ組織について、本磁石合金の先駆的研究をおこなった Croat 等の研究報告を追試するとともに、彼等が言及していない単ロール法における製造因子と磁気特性およびマイクロ組織の関係につき独自に検討を行なった。原子比率で Nd<sub>11+x</sub>Fe<sub>bal</sub>B<sub>4+y</sub>なる組成系において、 $x = 0 \sim 6$ ,  $y = 0 \sim 6$  の範囲でロール周速、溶湯温度、噴出圧力、ノズルとロールの間隔、ロール材質等を実験因子として薄帯の磁気特性や組織に与える影響につき検討した。磁氣的に等方性の薄帯磁石では、Nd 量が12~15原子%でB量が6~8原子%で高い磁気特性が得られることを確認した。等方性薄帯磁石の保磁力は、単ロールの急冷条件に依らず検討した範囲で、いずれの組成においても873K×1hの熱処理で最大値を示した。このときの結晶粒径は60~100nmである。

## 第3章 Nd-Fe-B 急冷磁石の異方性化の検討

Nd-Fe-B 系急冷磁石の異方化の手段として提案されている、熱間据込加工および熱間後方押出に替わる新規な製造方法の探索をおこなった。新規な製造方法として以下の方法につき検討した。

- ① 磁場中結晶化による異方性化
- ② 超音波アトマイズ法による磁場中凝固 (Liquid Dynamic Compaction)

### ③ 側圧付加前方熱間押出

非晶質状態の Nd-Fe-B 急冷薄帯を磁場中で結晶化し、異方性磁石を得ることを検討した。磁場処理により結晶化の障壁エネルギーが低下することを見出したが、異方性薄帯を得ることは出来なかった。

超音波ガスアトマイズ法 (Ultra Sonic Gas-Atomization) による Nd-Fe-Co-B 急冷粉末を磁場中で水冷 Cu 基盤上に堆積凝固させ異方性磁石を得ることを検討した。焼結磁石と同等の結晶粒径をもつ等方性磁石を溶湯より直接得る技術を確立したが、異方性を付与するには到らなかった。次いで側圧を付加し円柱状の素材を熱間前方押出しを検討したが、据込加工や後方押出に匹敵する強い異方性を付与することは出来なかった。そこで異方化手段として熱間据込加工を選択し高性能な急冷 Nd-Fe-B 系磁石を開発することを目的に研究を進めた。3 元系 Nd-Fe-B 急冷薄帯の熱間据込加工を検討した。検討した組成範囲は Nd 11~15 原子%, B 4~10 原子% である。従来明らかにされていなかった、歪速度、加工温度と被加工性と磁気特性およびマイクロ組織の関係について検討した。材料の被加工性は、Nd 量が 13 原子% 以下で急激に低下する。これは加工温度で液相となる Nd に富む相が消失するためである。本材料は Nd<sub>14</sub>Fe<sub>80</sub>B<sub>6</sub> 組成近傍で、最も優れた被加工性と磁気特性を示す。3 元系組成 Nd<sub>14</sub>Fe<sub>80</sub>B<sub>6</sub> では保磁力の歪速度依存性が大きく、歪速度  $1.5 \times 10^{-2} / \text{s}$  近傍で保磁力は最大値を示すが、急冷薄帯の保磁力と比較して約 70% 低下する。据込加工後の熱処理により、保磁力は最大 0.3 MA/m 向上する。得られた磁気特性は Br 1.21 T、H<sub>cj</sub> 0.98 MA/m、(BH)<sub>m</sub> 268 kJ/m<sup>3</sup> であった。3 元系 Nd-Fe-B 据込磁石の磁化反転機構は Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> 焼結磁石と類似した磁壁捕捉型である。しかし耐熱減磁特性は核生成成長型の 3 元系 Nd-Fe-B 焼結磁石と同等であり、磁壁捕捉機構による耐熱減磁特性に関する優位性は見出せなかった。

## 第 4 章 異方性据込磁石の耐熱減磁特性の改善

急冷法による据込磁石の耐熱減磁特性の改善を添加元素により検討した。焼結 Nd-Fe-B 磁石においては、重希土類元素である Dy や Tb を Nd と部分的に置換することにより材料の異方性定数 (H<sub>a</sub>) を上げて耐熱減磁特性を改善する。しかし、この手法では重希土類元素の磁気モーメントと Fe 副格子の磁気モーメントが反平行に結合するため Br の低下が避けられない。本研究では急冷磁石特有の微細結晶粒径を活用し、Nd を Dy や Tb で置換しない手段での耐熱減磁特性の改善を図った。すなわち Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 化合物の持つ高い飽和磁化を維持した状態で、Sm-Co 系焼結磁石に匹敵する耐熱減磁特性を持つ急冷磁石を開発することを目的とした。Fe に対し少量の添加元素を置換することを検討した。17 種類の添加元素を検討し、熱間据込加工時の被加工性を低下させず、かつ耐熱減磁特性を改善する手段として Ga 添加を選択した。Ga を 0.4~1 原子% 添加することにより、据込磁石の保磁力は 3 元系

Nd-Fe-B 据込磁石に対し約 60%改善される。 $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{61}\text{B}_6\text{Ga}_{0.75}$ なる組成で、耐熱温度（磁石の不可逆減磁率が5%以下になる最高温度）は433Kに改善される。さらにGaとCoを複合添加することによりBrの温度係数が改善され、据込磁石の耐熱温度は453Kまで向上することを明らかにした。Ga添加により、据込加工温度域での結晶粒成長が抑制され加工可能温度範囲が拡大する。また3元組成において顕著にみられる据込加工による大幅な保磁力低下が抑制される。すなわちGa添加により、熱間加工後の保磁力回復のための熱処理が不要となり製造工程が簡素化される。Gaは粒界のNdに富む相に選択的に固溶し、磁壁を捕捉する力を向上させる。また据込加工時に導入される、磁気的な欠陥を消滅させる効果がある。しかしながら本研究において、その原因を本質的に解明するまでには到っていない。Gaは粒界相に選択的に固溶しているため、添加により磁性相（ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ）の異方性定数やキュリー温度は変化しない。すなわちGa添加による耐熱減磁特性の改善は保磁力の絶対値向上の効果によるものである。GaとCoを複合添加した、 $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{61}\text{Co}_{7.5}\text{B}_6\text{Ga}_{0.75}$ なる組成で以下の特性を実現した。

Br : 1.2 T, Hcj : 1.6 MA/m, (BH) m : 280 kJ/m<sup>3</sup>, 耐熱温度 : 453 K

## 第5章 急冷Nd-Fe-Co-Ga-B薄帯の被加工性

本材料の高温での変形機構を解明すること、工業的材料としての使用に耐える形状の磁石を直接据込加工で得ることを目的に、 $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{61}\text{Co}_{7.5}\text{B}_6\text{Ga}_{0.75}$ 急冷薄帯の高温での被加工性を検討した。据込加工時の応力と歪、歪速度、加工温度、結晶粒径依存性等について検討を行なった。実験によりもとめた歪速度感受性因子、摩擦係数、加工硬化指数、高温引張強度を用いて、2次元有限要素法による応力解析を行なった。応力解析の結果、据込加工時に発生する亀裂の要因が素材の樽状変形により外周部に働く引張応力であることが明らかとなった。

## 第6章 急冷Nd-Fe-Co-Ga-B薄帯の据込加工条件の最適化

第5章での数値解析結果を基に、熱間据込加工時に発生する亀裂の抑制を目的に本磁石材料の被加工性をさらに改善するために以下の4項目につき検討した。

- ① 潤滑剤の選択による薄帯間、工具と被加工素材の摩擦低減
- ② 加工工法の変更による加工時の引張応力低減
- ③ 素材形状の最適化による引張応力の低減
- ④ 素材の高温機械強度改善

Cを主成分として含む添加剤を薄帯に混合し、圧密および据込加工を行なうことにより、薄帯境界の融接部に発生する等方的な粗大粒子の生成が抑制される。その結果磁石の結晶配向が改善され、Brが

最大7%向上し、また磁石の機械強度が改善され高温での引張強度が75%向上する。応力解析の結果を基に、引張応力が素材強度を越えない加工率で型拘束し樽状変形を矯正し、改めて追加加工を行なう2段階加工法を考案した。本加工法を適用することにより円柱形状磁石では、70%強までの加工を亀裂の発生させずにおこなうことが可能となった。さらに、矩形や台形状、弓形状などの据込加工においては、素材に適性な湾曲部を持たせることにより据込加工時に発生する局所的な引張応力の発生を低減出来ることを、数値解析とアルミ試験片による模擬試験により明らかにした。上記検討により確立した加工工法を適用することにより、矩形、台形、弓形等の実用的な永久磁石形状を亀裂の発生なしに70%まで強加工することを可能とした。

## 第7章 Nd-Fe-B系据込磁石の塑性変形に関する考察

Nd-Fe-B系据込磁石の変形機構と配向機構に関して、既に提案されている変形配向機構を検証実験をもとに考察した。本系磁石の塑性変形は粒界すべりと拡散流動の組み合わせにより進行し、変形初期の応力と結晶粒径、歪速度の関係が

$$\dot{\epsilon} \cdot (\text{歪速度}) = A \left( \sigma^2 / d \right) \cdot \exp \left( -Q / kT \right) \text{ で表されることを明らかにした。}$$

このことより、変形初期は粒界すべりが主導的な役割をになっていると考えられる。応力指数は歪が増加するにしたがい大きくなり、歪0.5においては2.8となる。歪が増加するにしたがい、粒界すべり以外の機構の寄与が大きくなるものと推定される。本磁石材料の結晶配向は、拡散流動により進行するという考え方が一般的には支持されているが、粒界すべりが支配的である変形初期から結晶配向は徐々に進行しており、粒界すべりに伴う粒子回転による配向機構が関与している可能性も否定出来ない。また本磁石材料の変形に関しては、加工温度で液相として存在するNdに富む相(Ndリッチ)相の粘度や比率の影響も考慮することが必要である。これらも考慮した、歪速度、応力、粒径の関係を明らかにすることが今後の課題であるが、本研究により急冷Nd-Fe-B磁石の変形と配向機構を定性的に明らかにした。

## 第8章 総括

本研究の工業的な意味は、焼結法では実現されていないSm-Co焼結磁石と同等の耐熱減磁特性をDyフリーの急冷Nd-Fe-B磁石で実現したことである。また本研究で得られた技術を応用して、Nd<sub>13</sub>Fe<sub>87</sub>B<sub>0.5</sub>なる組成で(BH)<sub>m</sub>434kJ/m, H<sub>cj</sub>0.9MA/mの世界最高水準の磁気特性を達成した。本磁石材料の高温での変形および配向機構に対する検証を行ない、粒界すべりと拡散流動による再結晶の複合的な機構に依るものであることを明らかにした。

論文審査結果の要旨及び学力確認結果の要旨

論文提出者氏名	谷 川 茂 穂
論 文 題 目	急冷 Nd-Fe - B 磁石の塑性加工による高性能化に関する研究
審査委員及び 学力確認担当者	主査 教 授 岡 田 益 男      教 授 猪 俣 浩 一 朗 教 授 池 田 圭 介
<p style="text-align: center;"><b>論文審査結果の要旨</b></p> <p>本論文は、エネルギー変換材料として広く産業分野で応用されている Nd-Fe-B 系磁石のの欠点である低い磁気変態温度に起因する熱安定性の改善を、急冷法による微細結晶構造を活用した塑性加工法により達成した経緯を纏めたものであり、全編は8章よりなる。</p> <p>第1章は緒論であり、永久磁石材料の発展と <math>R_2Fe_{14}B</math> 化合物の結晶学的および物理的性質につき概観した。また焼結 Nd-Fe-B 系磁石の耐熱減磁特性及び急冷 Nd-Fe-B 磁石の従来の研究を概観し、本研究の目的につき述べている。</p> <p>第2章では Nd-Fe-B 3 元組成について薄帯製造条件とマイクロ組織、磁気特性の関係につき検討し Nd 12～15at%、B 6～8at%組成において 60～100nm の微細結晶を均一に析出させることで高い磁気特性が得られることを明らかにした。</p> <p>第3章では Nd-Fe-B 3 元組成で据込加工条件と磁気特性の関係、加工性の組成依存性等につき検討し、<math>Nd_{14}Fe_{80}B_6</math> 近傍組成で最も良好な被加工性と磁気特性を示すことを明らかにした。</p> <p>第4章では本系磁石の熱安定性が Ga, Co の添加により改善されることを明らかにし、Nd-Fe-Co-Ga-B 系で Sm-Co 系焼結磁石に匹敵する熱安定性を実現した。また Ga の添加効果が粒界相への Ga の選択的な固溶によるものであることを示した。</p> <p>第5章では、Nd-Fe-Co-Ga-B 系合金の据込加工性を実験的に検討し、併せて FEM 解析から得られた加工時の応力分布に基づき、据込限界に及ぼす摩擦係数、歪速度の影響を明らかにした。</p> <p>第6章では据込磁石を工業的に効率良く製造するための検討を行ない、2 段据込加工法と素材形状の最適化、材料強度の改善により加工率 70%まで強加工が可能であることを明らかにした。</p> <p>第7章では本磁石合金の塑性変形と結晶配向の機構につき、変形応力の歪速度依存性、マイクロ組織観察等の検証実験より考察し、想定される変形機構と配向機構を提案した。</p> <p>第8章は、本研究全体の総括である。</p> <p>以上要するに本論文は据込加工法による、異方性急冷 Nd-Fe-B 磁石の性能（熱安定）改善について研究し、飽和磁化の減少を伴う Nd を重希土類元素（Dy, Tb）で置換する手段を用いないで、Sm-Co 系焼結磁石と同等の熱安定性を実現した。また延性に乏しい脆性材料である本磁石合金の塑性加工工法を開発したもので、材料物性学の発展に寄与することが少なくない。</p> <p>よって本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。</p>	
<p style="text-align: center;"><b>学力確認結果の要旨</b></p> <p>平成15年12月5日、審査委員ならびに関係教官出席のもとに、学力確認のための諮問を行った結果、本人は材料物性学に関する十分な学力と研究指導能力を有することを確認した。</p> <p>なお、英学術論文に対する理解力から見て、外国語に対する学力も十分であることを認めた。</p>	

## 論文審査結果の要旨

本論文は、エネルギー変換材料として広く産業分野で応用されている Nd-Fe-B 系磁石の欠点である低い磁気変態温度に起因する熱安定性の改善を、急冷法による微細結晶構造を活用した塑性加工法により達成した経緯を纏めたものであり、全編は8章よりなる。

第1章は緒論であり、永久磁石材料の発展と  $R_2Fe_{14}B$  化合物の結晶学的および物理的性質につき概観した。また焼結 Nd-Fe-B 系磁石の耐熱減磁特性及び急冷 Nd-Fe-B 磁石の従来の研究を概観し、本研究の目的につき述べている。

第2章では Nd-Fe-B 3元組成について薄帯製造条件とマイクロ組織、磁気特性の関係につき検討し Nd 12～15at%、B 6～8at%組成において60～100nmの微細結晶を均一に析出させることで高い磁気特性が得られることを明らかにした。

第3章では Nd-Fe-B 3元組成で据込加工条件と磁気特性の関係、加工性の組成依存性等につき検討し、 $Nd_{14}Fe_{80}B_6$  近傍組成で最も良好な被加工性と磁気特性を示すことを明らかにした。

第4章では本系磁石の熱安定性が Ga, Co の添加により改善されることを明らかにし、Nd-Fe-Co-Ga-B 系で Sm-Co 系焼結磁石に匹敵する熱安定性を実現した。また Ga の添加効果が粒界相への Ga の選択的な固溶によるものであることを示した。

第5章では、Nd-Fe-Co-Ga-B 系合金の据込加工性を実験的に検討し、併せて FEM 解析から得られた加工時の応力分布に基づき、据込限界に及ぼす摩擦係数、歪速度の影響を明らかにした。

第6章では据込磁石を工業的に効率良く製造するための検討を行ない、2段据込加工法と素材形状の最適化、材料強度の改善により加工率70%まで強加工が可能であることを明らかにした。

第7章では本磁石合金の塑性変形と結晶配向の機構につき、変形応力の歪速度依存性、マイクロ組織観察等の検証実験より考察し、想定される変形機構と配向機構を提案した。

第8章は、本研究全体の総括である。

以上要するに本論文は据込加工法による、異方性急冷 Nd-Fe-B 磁石の性能（熱安定）改善について研究し、飽和磁化の減少を伴う Nd を重希土類元素（Dy, Tb）で置換する手段を用いずに、Sm-Co 系焼結磁石と同等の熱安定性を実現した。また延性に乏しい脆性材料である本磁石合金の塑性加工工法を開発したもので、材料物性学の発展に寄与することが少なくない。

よって本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。